

## 明 細 書

## SPECIFICATION

## 水性ウレタンポリオール及びそれを含む塗料組成物

## 5 AQUEOUS URETHANE POLYOL AND PAINT COMPOSITION CONTAINING THE SAME

## 発明の背景

## BACKGROUND OF THE INVENTION

## (1) 発明の分野

## 10 Field of the Invention

本発明は、ウレタン基、水酸基及び親水基をともに一分子内に有する水性ウレタンポリオールに関する。

## (2) 従来技術

## Description of the Related Art

- 15 近年、地球環境、安全、衛生などの観点から水性塗料が注目されている。建築外装から産業製品、例えば食缶用、コイルコーティング用等の工業塗料に使用されるようになってきた。更に、耐候性、耐薬品性、耐衝撃性等の高度な品質が要求される自動車用1液性塗料に関する提案も多く、GB 2 0 7, 6 0 9、特開昭 6 3 - 1 7 5 0 7 9号公報、GB 2, 2 0 0, 6 4 4等に水性塗料が開示されて
- 20 いる。ここで用いられている硬化剤の多くはアルキルエーテル化メラミン樹脂単独である。アルキルエーテル化メラミン樹脂などのメラミン系樹脂を硬化剤として形成される塗膜は硬度などの優れた物性を有するものの、耐衝撃性などの可とう性が不足している。

- そこで、塗膜中にウレタン結合を導入し、かとう性を付与する提案が多くなさ
- 25 れている。ウレタン結合の導入方法としては、例えば硬化剤に水性化されたブロックポリイソシアネートを用いる方法、ウレタンディスパージョンを添加する方法等がある。

ブロックポリイソシアネートの水性化技術として例えば、US 4, 1 6 3, 8 1 4ではブロックポリイソシアネートを水性化するために界面活性剤を使用して

いる。US 4, 357, 441は炭素数7～26の高級脂肪酸を含むポリエチレンオキサイドを使用し、かつポリイソシアネートのイソシアネート基を重亜硫酸ソーダで封鎖することによりブロックポリイソシアネートの水性化を可能にしている。

- 5 耐熱性のあるイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートのブロック体を水性化する技術が特開昭62-151419号公報、特開平2-3465号公報に開示されている。

- 特開昭62-151419号公報はポリオキシエチレン基を付加されたブロックポリイソシアネートに、更にポリエチレングリコール、エチレンオキサイドと  
10 プロピレンオキサイドの共重合体等の水溶性高分子化合物を添加し、水分散性を付与している。

US 4, 925, 885はヒドロキシカルボン酸により親水性を付与している。上記のブロックポリイソシアネートはメラミン系硬化剤と比べ低温硬化性に劣る場合があった。

- 15 分子内にウレタン基と尿素基を有し、数分子量が20,000を超える、ウレタンディスパージョンに関する技術としては、US 6, 172, 126等がある。一般にウレタンディスパージョンは官能基を持たないので架橋構造に組み込まれないため、これを使用した塗膜の耐水性が劣る場合があり、更に非塗装物の凹凸の隠蔽性に劣る場合があった。

- 20 一方で、ウレタン結合と水酸基と共に有するウレタンポリオールが知られている。ウレタンポリオールは主剤或いは主剤の改質剤としての活用であり、（ブロック）ポリイソシアネート、メラミン系硬化剤などの硬化化剤と組み合わせることにより、多様な対応が可能になる。この提案の例としては、例えばUS 4, 485, 228、US 4, 540, 766では、有機ポリイソシアネートとポリエ  
25 ステルポリールから得られたポリエステルポリウレタンポリオールが、US 5, 155, 201、USP 5, 539, 303では、2～5官能性ポリイソシアネートとジオールから得られるウレタンポリオールが、US 5, 130, 405では、2～5官能性ポリイソシアネートと対称な1, 3-ジオールから得られるウレタンポリオール、WO 96/40813は粘度の低いウレタンポリオールが、

WO 98 / 1 6 5 8 3 では 2 ～ 5 官能性の環式ポリウレタンポリオールを含むコーティング組成物が挙げられる。しかしながら、これらはすべて親水基を持たない非水性であり、地球環境を考慮した水性のウレタンポリオールの出現が望まれていた。

5

## 発明の概要

### SUMMARY OF THE INVENTION

本発明は、耐チップング性などのかとう性、下地の凹凸を平滑にする、隠蔽性を付与できる耐候性良好な水性ウレタンポリオールを提供することにある。

- 10 本発明者らは、鋭意検討した結果、前記課題を達成し、本発明に到達した。現在多くの処方されている、主にポリオール、メラミン系硬化剤、ウレタンディスパージョンから構成された塗料組成物は、塗料の硬化性、塗膜のかとう性は優れているものの、隠蔽性に劣る場合が多かった。驚くべきことに、ウレタンディスパージョンに置き換え、本発明の水性ウレタンポリオールを使用すると、隠蔽性
- 15 は格段に向上した。

即ち、本発明は、以下の態様に関する：

- (1) 水酸基、ウレタン基、及び親水基を一分子内に有し、  
平均水酸基数が 3 ～ 20 であり；  
水酸基価が 10 ～ 200 (mg KOH / g) であり；
- 20 [ウレタン基] / [水酸基 + 親水基] の当量比が 2 ～ 1 であり；及び  
数平均分子量が 1,000 ～ 20,000 である、  
水性ポリウレタンポリオール。

(2) 平均水酸基数が 6 ～ 20 である、上記 (1) 記載の水性ウレタンポリオール、

- 25 (3) (a) 少なくとも脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネートから誘導され、  
平均イソシアネート基数が 3 ～ 20 であり；  
イソシアネート基濃度が 3 ～ 25 質量％であり；  
ジイソシアネートモノマー濃度が 3 質量％以下であり；及び  
数平均分子量が 600 ～ 19,000 である、

- ポリイソシアネート、
- (b) ポリオール、及び
- (c) 活性水素基と親水基を一分子内に有する化合物を、
- [ (b) の水酸基 + (c) の活性水素基 ] / (a) のイソシアネート基 > 1 の
- 5 当量比で反応させることを含む、上記 (1) の水性ウレタンポリオールの製造方法、
- (4) ポリイソシアネートの数平均分子量が 900 ~ 19,000 である、上記 (3) 記載の製造方法。
- (5) イソシアネートの平均イソシアネート基数が 6 ~ 20 である、上記 (3)
- 10 記載の製造方法、
- (6) ポリイソシアネートが脂肪族、脂環族ジイソシアネートとポリオールから誘導される、上記 (3) ~ (5) のいずれかに記載の製造方法、
- (7) 上記 (1) 又は (2) 記載の水性ウレタンポリオールを含む水性塗料組成物。
- 15 (8) 上記 (1) 又は (2) 記載の水性ウレタンポリオールを自動車水性中塗り塗料に用いる方法。

発明の好ましい態様

#### PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

- 20 以下、本発明を詳述する。

本発明のウレタンポリオールは一分子内にウレタン基、水酸基、親水基をともに有し、尿素基は含まない。尿素基の存在はポリオールとの相溶性、隠蔽性を低下させる。

- 本発明の水性ウレタンポリオールの平均水酸基数（統計平均的に 1 分子が有する水酸基数）は 3 ~ 20 である。該平均水酸基数が 3 未満であると、架橋性が劣り硬化性、塗膜物性が低下する。20 を越えると架橋密度が高くなりすぎ、か
- 25 とう性などの塗膜物性が劣る場合がある。好ましくは、6 ~ 20 である。この範囲であれば、硬化性、可とう性、強靱性に優れた塗膜を得ることができる。

本発明の水性ウレタンポリオールの水酸基価は 10 ~ 200 mg KOH / g で

ある。該水酸基価が10mg KOH/g未満であると、架橋性に劣り、硬化性、塗膜物性が低下する。水酸基価が200mg KOH/gを越えると、架橋密度が高くなりすぎ、かとう性などの物性が劣る場合がある。好ましくは、10～100mg KOH/g、更に好ましくは10～50mg KOH/gである。この範囲  
5 であれば、水を含む媒体に良好な分散、溶解性を示すとともに、耐水性の良好な塗膜を得ることができる。

本発明のウレタンポリオールの〔ウレタン基〕／〔水酸基＋親水基〕は1～2（当量比）である。前記比が2を越えると凝集力が強くなりすぎポリオールとの相溶性が劣る場合がある。1未満では、凝集力が低下し、塗膜強靱性が低下する  
10 場合がある。好ましくは、1～1.5である。この範囲であれば、かとう性が良好で、強靱な塗膜が形成される。

本発明のウレタンポリオールの数平均分子量は1,000～20,000である。該数平均分子量が1,000未満であると、架橋密度が高くなりすぎ、20,000を越えると塗料成分としてのポリオールとの相溶性が低下する場合がある。  
15 好ましくは、1,500～15,000である。この範囲であれば、かとう性が良好で、強靱な塗膜が形成される。

本発明の水性ウレタンポリオールの製造方法を詳述する。本発明のウレタンポリオールは、（a）少なくとも脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネートから誘導される、下記条件を満足するポリイソシアネート、

- 20           1) 平均イソシアネート基数：3～20  
            2) イソシアネート基濃度：3～25質量％  
            3) ジイソシアネートモノマー濃度：3質量％以下  
            4) 数平均分子量：600～19,000

（b）ポリオール、及び

25   （c）活性水素基と親水基を一分子内に有する化合物を、  
〔（b）の水酸基＋（c）の活性水素基〕／〔（a）のイソシアネート基〕＞1  
の当量比で反応させることにより得ることができる。

ポリイソシアネート（a）を構成する脂肪族ジイソシアネートモノマーとしては、炭素数4～30のものが、脂環族ジイソシアネートモノマーとしては炭素数

8～30のものが好ましい。例えば、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ペンタメチレン-1, 5-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、リンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナートメチル)-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等を挙げることが出来る。なかでも、耐候性、工業的入手の容易さから、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下HDIという)、イソホロンジイソシアネート(以下IPDIという)が好ましく、更に好ましくはHDIである。これらは単独で使用しても、併用しても良い。

- 10 上記ジイソシアネートモノマーは、各種のオリゴマー化方法により高分子量化され、ポリイソシアネートとなる。このポリイソシアネートは例えば、ビウレット結合、イソシアヌレート結合、ウレトジオン結合、ウレタン結合、アロファネート結合、オキサジアジントリオン結合等の1種以上を有することになる。

- 本発明に用いるポリイソシアネートの原料として前記ジイソシアネートモノマーに加え、ポリオールを用いることができる。そのポリオールとしては、低分子量ポリオールと高分子量ポリオールがある。低分子量ポリオールとしてはジオール類、トリオール類、テトラオール類などがある。ジオール類としては例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-  
 15 ープロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2,  
 20 3-ジメチル-2, 3-ブタンジオール、2-エチルヘキサンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 2-デカンジオール、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールなどがあり、トリオール類としては、例えばグリセリン、トリメチロールプロパンなどがあり、テトラオール類としては、

例えばジグリセリン、ジメチロールプロパン、ペンタエリトリールなどがある。高分子量ポリオールとしてはポリエステル、ポリエーテル、アクリルなどがある。

- ポリエステルポリオールとしては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の
- 5 カルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独又は混合物と、前記の低分子量ポリオールの群から選ばれたポリオールの単独又は混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール及び例えば低分子量ポリオールの水酸基に  $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合して得られるようなポリカプロラク톤類等が挙げられる。これらのポリエステルポリオールは芳香族ジイソシアネート、脂肪族、脂環族ジ
- 10 イソシアネート及びこれらから得られるポリイソシアネートで変成することができる。この場合、特に脂肪族、脂環族ジイソシアネート及びこれら得られるポリイソシアネートが耐候性、耐黄変性などから好ましい。これらのポリエステルの中でポリカプロラク톤ポリオールが好ましく、後述する好ましい平均イソシアネート基数を達成するために、数平均分子量 250～1000、水酸基数 3～6
- 15 であるものが更に好ましい。特に、このポリオールとジイソシアネートモノマーを反応させた後、又は反応と同時にイソシアヌレート化反応を行って得られる、イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート及び、ジイソシアネートモノマーと反応させた後、アロファネート化反応を行って得られる、アロファネート構造を有するポリイソシアネートが好ましい。特開平 6-312969 号公報に
- 20 前記の 1 例のポリイソシアネートが記載されている。この例示には、本発明の水性ウレタンポリオールの記載も示唆もない。

- ポリエーテルポリオール類としては、多価ヒドロキシ化合物の単独又は混合物に、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどの水酸化物、アルコラート、アルキルアミンなどの強塩基性触媒、金属ポルフィリン、ヘキサシアノコバルト酸
- 25 亜鉛錯体などの複合金属シアン化合物錯体などを使用して、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、テトラヒドロフランなどのアルキレンオキサイドの単独又は混合物を多価ヒドロキシ化合物にランダムあるいはブロック付加して得られるポリエーテルポリオール類、更にエチレンジアミン類等のポリアミン化合物にアル

キレンオキサイドを反応させて得られるポリエーテルポリオール類及び、これらポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類等が含まれる。

前記低分子量ポリオールとしては、前記に加え、

- 5 ①例えば、ジペンタエリスリトールなど
- ②例えばエリトリトール、D-トレイトール、L-アラビニトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、ラムニトール等糖アルコール系化合物
- ③例えばアラビノース、リボース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、ソルボース、ラムノース、フコース、リボデソース等の単糖類、
- ④例えばトレハロース、ショ糖、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、メリビオースなどの二糖類、
- ⑤例えばラフィノース、ゲンチアノース、メレチトースなどの三糖類
- 15 ⑥たとえばスタキオースなどの四糖類  
などがある。

- 後述する好ましい平均イソシアネート基数を達成するために、更に好ましくは数平均分子量250～1000、水酸基数3～6である。特に、このポリオールとジイソシアネートモノマーを反応させた後、又は反応と同時にイソシアヌレート化反応を行って得られる、イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート及び、ジイソシアネートモノマーは反応させた後、アロファネート化反応を行って得られる、アロファネート構造を有するポリイソシアネートが好ましい。

- アクリルポリオールとしては、例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル等の
- 25 活性水素を持つアクリル酸エステル、又はグリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステルの群から選ばれた単独又は混合物とアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル、メタ



- クリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メ  
 タクリル酸-2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、  
 メタクリル酸-4-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つメタクリル酸エステル、  
 又はメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メ  
 5 タクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-ヘキシ  
 ル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステルの群から選ばれた単独又は  
 混合物を用い、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和  
 カルボン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアク  
 リルアミド等の不飽和アミド、及びメタクリル酸グリシジル、スチレン、ビニル  
 10 トルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、フマル酸ジブチル等のその他の重合  
 性モノマーの群から選ばれた単独又は混合物の存在下、あるいは非存在下におい  
 て重合させて得られるアクリルポリオールが挙げられる。

- 前記のジイソシアネートとポリオールを反応させ、本発明に用いるポリイソシ  
 アネートの1例が得られる。ジイソシアネートとポリオールを反応させる場合、  
 15 ジイソシアネートのイソシアネート基／ポリオールの水酸基の当量比が5／1～  
 50／1、好ましくは5／1～20／1であることが好ましい。5／1未満であ  
 ると、得られるポリイソシアネート組成物の粘度が高くなり、50／1を越える  
 と、生産性が著しく低下する。反応温度は50～200℃、好ましくは50～1  
 50℃である。50℃未満では、反応が進み難く、200℃を越えると製品の着  
 20 色など好ましくない副反応が生じる場合がある。反応に際して、錫、亜鉛、鉛、  
 ナトリウム、カリウム等の有機金属塩及び3級、4級アミン系化合物、ナトリウ  
 ムなどのアルカリ金属のアルコラート、アミノシリル化合物等を触媒として用い  
 てもよい。

- 反応で触媒を使用した場合は触媒を触媒の種類に応じた不活性化剤、例えば燐  
 25 酸、燐酸エステル、アルコールなどで失活することが好ましい。

その後、未反応のジイソシアネートモノマーを薄膜蒸留器、抽出などで除去す  
 る。

得られたポリイソシアネートの統計平均的に1分子中に存在するイソシアネー  
 ト基の数（本明細書中、平均イソシアネート基数と言う）は3～20である。3

以下であると得られる水性ウレタンポリオール硬化性が劣り、20を越えると、形成された塗膜の機械的物性が劣る場合がある。好ましくは6～12である。この範囲であれば、これから得られる水性ウレタンポリオールの水への分散性、溶解性及びかとう性、強靱性に優れた塗膜を形成できる。

- 5     イソシアネート基濃度は3～25質量%である。3質量%未満であると得られるウレタンポリオールの水酸基数の低下を招き、25質量%を越える場合においても、得られたウレタンポリオールの水酸基数の低下を招き、好ましくない。好ましくは、10～20質量%である。この範囲であれば、かとう性、強靱性に優れた塗膜を形成できる。
- 10    未反応ジイソシアネートモノマー濃度は3質量%以下、好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下である。3質量%を越えると、得られるウレタンポリオールの水酸基数が低下し、これを用いた塗膜の物性が劣る場合がある。

- 15    ポリイソシアネートの数平均分子量は600～19,000である。数平均分子量が600未満では、本発明の水性ウレタンポリオール製造が難しく、19,000を越えると、併用される樹脂との相溶性に劣る場合がある。好ましくは、900～19,000、更に好ましくは、1,000～5,000である。この範囲であれば、かとう性、強靱性に優れた塗膜を形成できる。

- 20    本発明に用いることのできるポリオール(b)とは、水酸基を2個以上有する化合物であり、ジオール類、トリオール類などがあり、ジオール類としては例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、25    2-メチル-1,2-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール、2-エチル-ヘキサンジオール、1,2-オクタンジオール、1,2-デカンジオール、2,2,4-トリメチル

ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールなどがあり、トリオール類としては、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。

- 5 好ましいポリオールはジオールであり、1級水酸基と2級水酸基を併せ持つジオールが、ポリオールとポリイソシアネートの反応時、分子量の増加を抑制できるので、特に好ましい。

本発明の水性ウレタンポリオールは親水基が付加されている。親水基の導入方法としては、例えば、ポリイソシアネートと活性水素基と親水基をともに一分子  
10 内に有する化合物と反応させる。ポリイソシアネートのイソシアネート基と前記活性水素基が反応する。

本発明に用いる活性水素基と親水基を同一分子内に有する化合物(c)に関して、詳述する。

前記(c)の親水基としては例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸  
15 基などアニオン性、アミノ基などのカチオン性基のイオン性基、ポリエチレンオキサイドなどのノニオン性基などがある。これらが本発明の水性ウレタンポリオール中の親水基となる。活性水素基とは、例えば、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基等がある。本発明に用いる、一分子内に親水基と活性水素基を有する化合物として、例えば、イオン性基を有する化合物としては、オキシ酸としてカル  
20 ボキシル基を有する例えば、グリコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、オキシ酪酸、オキシ吉草酸、ヒドロキシピバリン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、スルホン酸基を有する例えばイセチオン酸などがあり、メルカプトカルボン酸である例えばメルカプト酢酸などがある。

ノニオン性基を有する例えばポリエチレンオキサイドがある。ポリエチレンオ  
25 キサイドは、例えばメタノール、エタノール、ブタノール等のモノアルコールにエチレンオキサイドを付加して得られ、プロピレンオキサイドを含んでも良い。エチレンオキサイド含有量は50質量%以上が好ましく、数平均分子量は200~2,000が好ましい。

これらの親水基は併用してよい。親水基はアニオン基が好ましく、必要に応じ

てノニオン基を併用できる。多くのポリオールがアニオン基を有するために、そのための親水基としてカチオン基は好ましくない。カチオン基はアニオン基を有するポリオールを凝集させる。

- ポリイソシアネート (a)、ポリオール (b)、親水基と活性水素基を同一分子内にともに含む化合物 (c) の反応は、同時に行うこともできるが、好ましくは、ポリイソシアネート (a) と前記親水基と活性水素基をともに含む化合物 (c) を反応させ、次いでその生成物とポリオール (b) を反応させる。

- 本発明の水性ウレタンポリオールを製造するための [(b) の水酸基 + (c) の活性水素基] / [(c) のイソシアネート基] の当量比は 1 を超える。1 以下  
10 の場合は、得られる化合物の粘度が高くなったり、官能基として水酸基が得られ  
難い。

親水基のポリイソシアネートの全イソシアネート基に対する付加割合は 1 ~ 50 当量%、好ましくは 4 ~ 40 当量%である。50 当量%を越えると、これを用いて得られる塗膜の耐水性などが劣る場合がある。

- 15 ポリイソシアネートとポリオールの反応は、反応前に存在しているイソシアネート基 / 水酸基の当量比が 1 未満であり、好ましくは  $1/20 \sim 1/2$ 、更に好ましくは、 $1/10 \sim 1/2$  である。前記値が  $1/2$  を越えると、高分子量化が進み粘度が高くなり、作業性が低下する。前記値が  $1/20$  未満であると、反応しないポリオール濃度が高くなり、塗膜物性に影響を与える場合がある。

- 20 場合により、前記ポリイソシアネートにモノアルコールを付加しても良い。この時用いるモノアルコールとしては、例えば、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。

- 前記の反応は溶剤存在下で行うことができる。この場合はイソシアネート基に  
25 対して不活性な溶剤を用いるべきである。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸セロソルブなどのエステル類、キシレン、トルエン等の芳香族系溶剤などがある。これらの溶剤は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。反応温度は、 $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$  である。必要に応じてジブチル

錫ジラウレート等の錫化合物等の塩基性化合物を反応触媒に使用しても良い。

使用した溶剤は必要に応じて除去することができる。溶剤が除去され、水媒体中の水性ウレタンポリオール樹脂分濃度は55～95質量%であっても、この溶液が流動性を持ち、塗料調合が作業性良くできることは驚くべきことであった。

- 5 これまでのウレタン材料の代表であるウレタンディスパージョンの樹脂分濃度は50質量%未満であり、高固形分塗料の製造が困難な場合があった。

- 得られた水性ウレタンポリオールは各種アミンを用いて、必要に応じたpHに調整される。ここで使用されるアミンとしては、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、N-アルキルモルホリン、ピリジン、モノイソプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどがある。
- 10
- 15

- 本発明で言う、水性ウレタンポリオールとは、水を含む媒体中に分散、溶解し得るウレタンポリオールである。pHなどの調整により、分散、溶解できる。
- 20

- 更に水分散性の向上などの目的に応じて、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性界面活性剤を添加することができる。具体的な前記界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコール、ポリオール脂肪酸エステル等のノニオン系、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩等のアニオン系、アルキルアミン塩、アルキルベタイン等のカチオン系、カルボン酸アミン塩、スルホン酸アミン塩、硫酸エステル塩等の界面活性剤がある。
- 25

本発明の水性塗料組成物は、本発明の水性ウレタンポリオールに加えポリオールの水酸基と反応する官能基を有する硬化剤を含む。硬化剤としては、例えば2

液性の常温硬化の可能なポリイソシアネート系硬化剤、1液性の熱硬化型の例えば、ブロックポリイソシアネート系硬化剤、メラミン系硬化剤等がある。

- 前記ポリイソシアネート系硬化剤とは1分子中にイソシアネート基を2～20個有し、例えば、ビウレット結合、イソシアヌレート結合、ウレトジオン結合、  
5 ウレタン結合、アロファネート結合、オキサジアジントリオン結合等を形成することにより製造されたジイソシアネートの2～20量体のオリゴマーである。

- ビウレット結合を有するポリイソシアネートは、水、t-ブタノール、尿素などのいわゆるビウレット化剤とジイソシアネートモノマーをビウレット化剤／ジイソシアネートのイソシアネート基のモル比約1／2～約1／100で反応させた後、未反応ジイソシアネートを除去精製し得られる。その具体例としてはUS  
10 4, 176, 132、特開昭55-11452号公報、特開昭59-95259号公報などがある。

- イソシアヌレート結合を有するポリイソシアネート組成物は、例えば触媒などにより環状3量化反応を行い、転化率が約5～約80質量%になった時に反応を  
15 停止し、未反応ジイソシアネートモノマーを除去精製して得られる。この際に、1～6価のアルコール化合物を併用することができる。その具体例としては、US4, 324, 879、US4, 419, 513、特開昭57-47321号公報、US4, 582, 888、特開昭64-33115号公報、US5, 086, 175、特開平6-312969号公報等がある。

- ウレタン結合を有するポリイソシアネート組成物は、例えばトリメチロールプロパンなどの2～6価のポリオールとジイソシアネートをポリオールの水酸基／  
20 ジイソシアネートのイソシアネート基の当量比が約1／2～約1／100で反応させた後、未反応ジイソシアネートモノマーを除去精製し得られる。

- これらのポリイソシアネート系硬化剤に片末端アルコキシポリエチレングリコールを付加した、例えばUS4, 711, 918、US5, 252, 696などで開示されているポリイソシアネートを使用することもできる。  
25

ブロックポリイソシアネート系硬化剤とは、ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック剤により封鎖し、得られる化合物である。

そのブロック剤としては、例えば、アルコール系、アルキルフェノール系、フ

エノール系、活性メチレン、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピラゾール系化合物等がある。より具体的なブロック化剤の例を下記に示す。

- (1) メタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールなどのアルコール類
- (2) アルキルフェノール系；炭素原子数4以上のアルキル基を置換基として有するモノ及びジアルキルフェノール類であって、例えば *n*-プロピルフェノール、*i*-プロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*sec*-ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、*n*-ヘキシルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、*n*-オクチルフェノール、*n*-ノニルフェノール等のモノアルキルフェノール類、ジ-*n*-プロピルフェノール、ジイソプロピルフェノール、イソプロピルクレゾール、ジ-*n*-ブチルフェノール、ジ-*t*-ブチルフェノール、ジ-*sec*-ブチルフェノール、ジ-*n*-オクチルフェノール、ジ-2-エチルヘキシルフェノール、ジ-*n*-ノニルフェノール等のジアルキルフェノール類
- (3) フェノール系；フェノール、クレゾール、エチルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等
- (4) 活性メチレン系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等
- (5) メルカプタン系；ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等
- (6) 酸アミド系；アセトアニリド、酢酸アミド、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム等
- (7) 酸イミド系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等
- (8) イミダゾール系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール等
- (9) 尿素系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等
- (10) オキシム系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等
- (11) アミン系；ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン等

(12) イミン系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等

(13) ピラゾール系；ピラゾール、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール等がある。

好ましいブロック剤は、アルコール系、オキシム系、酸アミド系、活性メチレン系、ピラゾール系から選ばれる少なくとも1種である。

ポリイソシアネートとブロック剤とのブロック化反応は溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。

ブロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩及び3級アミン系化合物、ナトリウムなどのアルカリ金属のアルコラート等を触媒として用いてもよい。

反応は、一般に $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で行うことができるが、好ましくは $30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。 $150^{\circ}\text{C}$ を越える温度では副反応を起こす可能性があり、他方、 $-20^{\circ}\text{C}$ 未満になると反応速度が小さくなり不利である。

本発明に用いるメラミン系硬化剤は、例えばメラミンにアルキルエーテル基を付加して得られる。この付加方法としては、メラミンとホルムアルデヒドをアルカリ条件下で反応させメチロール化した後、酸性条件下アルコールと反応させアルキルエーテル化する方法及びメラミン、ホルムアルデヒド、アルコールを酸性条件下反応させアルキルエーテル化する方法がある。メラミンは通常6個の活性水素を分子内に有するが、この活性水素をメチロール基に変換する場合、メラミンとホルマリンのモル比、反応液のpH等により、メチロール化度が決定される。アルキルエーテル化に用いるアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールなどの1価アルコールがあり、2種以上を併用しても良い。

この様にして得られたメラミン系硬化剤としては、例えば、メトキシ、ブトキシ基などの完全アルキル化エーテル化メラミン、メチロール型メチル化、ブチル化メラミン、イミノ型メチル化メラミン、イミノ型ブチル化メラミンなどがある。

前記のウレタンポリオールと硬化剤の配合比は、目的とする塗膜性能により異なるが、(ブロック)ポリイソシアネートの場合は水酸基/イソシアネート基の当量比が $5/1 \sim 1/5$ 、好ましくは $3/1 \sim 1/3$ 、更に好ましくは $2/1 \sim$



1/2である。ブロックポリイソシアネートとメラミン系硬化剤を併用することもできる。

メラミン系硬化剤の場合は、本発明の水性ウレタンポリオールとメラミン系硬化剤の配合重量比は5 : 5 ~ 9 : 1が好ましく、更に好ましくは6 : 4 ~ 8 : 2である。

また、必要に応じて、各種ポリオールを併用することができる。これらのポリオールとしては例えば、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、アクリルポリオール類、脂肪族炭化水素ポリオール類、エポキシポリオール類、フッ素ポリオール類、塩素化ポリオール類などが挙げられる。

10    ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、アクリルポリオール類としては、前記のポリオール類が挙げられる。

脂肪族炭化水素ポリオール類としては、例えば末端水酸基化ポリブタジエンやその水素添加物が挙げられる。

エポキシポリオール類としては、例えばビスフェノールA型、ビスフェノール  
15    F型、ビスフェノールAD型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、環状脂肪族エポキシ型、グリシジルエステル型、グリシジルアミン型、複素環型などがあり、グリシジル基とアミンを反応させることにより水酸基を付加しても良い。この場合のアミンとしては、第1アミンである例えばn-プロピルアミン、イソブチルアミンなど、第2アミンである例えばジメチルアミン、ジエチル  
20    アミン、第3アミンである例えばトリメチルアミン、トリエチルアミンなど、アミノアルコールである例えば2-アミノエタノール、2, 2'-イミノジエタノールなどが挙げられる。

フッ素ポリオール類としては分子内にフッ素を含むポリオールであり、例えば  
25    US 4, 345, 057、US 4, 690, 968で開示されているフルオロオレフィン、シクロビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、モノカルボン酸ビニルエステル等の共重合体がある。

塩素化ポリオールとしては、分子内に塩素及び水酸基を有するポリオールであり、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリエチレンなどを触媒の存在下又は紫外線の照射下、塩素ガスを吹き込んで反応させて得ることができる。

併用する好ましいポリオールは、アクリルポリオール、ポリエステルポリオールであり、酸価 10～50、水酸基価 20～150 である。特に自動車水性中塗り塗料としてはポリエステルポリオールが好ましく、必要に応じてアクリルポリオールを併用する。これらのポリオールを併用する場合の本発明の水性ウレタンポリオールとの配合比率は、併用ポリオール：本発明の水性ウレタンポリオール＝0.5：9.5～9.5：0.5（重量比）の範囲から選択することができる。

また、上記の混合されたポリオールと硬化剤の配合比率は、硬化剤が（ブロック）ポリイソシアネート系硬化剤であれば前記の水酸基／イソシアネート基（当量）比率が、メラミン系硬化剤であれば、前記の重量配合比率を適用できる。

- 10 本発明のウレタンポリオール及び塗料組成物に硬化促進剤を添加することができる。硬化剤が（ブロック）ポリイソシアネートの場合は、主に塩基性化合物が用いられる。その具体例は、例えば、トリエチルアミン、1，4－ジアザビシクロオクタンなどのアミン化合物、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸亜鉛などの金属カルボン酸塩などがある。
- 15 硬化剤がメラミン系硬化剤の場合は、主に酸性化合物が用いられる。その具体例は、例えば、カルボン酸類として例えば、酢酸、乳酸、コハク酸、シュウ酸、マレイン酸、デカンジカルボン酸などがあり、スルホン酸類としては、例えばパラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などがあり、リン酸エステル類としては、例えばジメチルホスフェート、
- 20 ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステル、例えばジエチルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジラウリルホスファイト、モノエチルホスファイト、モノブチルホスファイト、
- 25 モノオクチルホスファイト、モノラウリルホスファイトなどがある。これらの酸化化合物はアミン化合物と反応させることができる。そのアミン化合物としては、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n－ブチルアミン、ジn－ブチルアミンなどのアルキルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンなどがある。

これら硬化促進剤は配合される塗料樹脂分に対して、0.1～10質量%、好ましくは0.1～5質量%で配合される。

また、用途、目的に応じて各種溶剤、添加剤を用いることができる。溶剤としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸セロソルブなどのエステル類、ブタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、などの群から目的及び用途に応じて適宜選択して使用することができる。これらの溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、必要に応じて、酸化防止剤例えばヒンダードフェノール等、紫外線吸収剤例えばベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等、顔料例えば、酸化チタン、カーボンプラック、インジゴ、キナクリドン、パールマイカ等、金属粉顔料例えばアルミ等、レオロジーコントロール剤例えばヒドロキシエチルセルロース、尿素化合物等を添加してもよい。

この様に調製された塗料組成物はロール塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装、静電塗装などにより、鋼板、表面処理鋼板などの金属及びプラスチック、無機材料などの素材にプライマー又は上中塗りとして、防錆鋼板を含むプレコートメタル、自動車塗装における水性トップクリアコート、水性ベースコート、水性中塗りなどに美粧性、耐候性、耐酸性、防錆性、耐チッピング性などを付与するために有用である。また、接着剤、粘着剤、エラストマー、フォーム、表面処理剤などのウレタン原料としても有用である。

特に、自動車水性中塗り塗料は硬化性に加えて、その機能である高度な耐チッピング性を付与するための高度な塗膜かとう性、自動車鋼板の凹凸を隠蔽する機能が求められる。本発明の水性ウレタンポリオールはこれらの要求特性に関して極めて有効である。

以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。部はすべて質量部である。

#### <<数平均分子量の測定>>

数平均分子量は下記の装置を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ（以

下GPCという) 測定によるポリスチレン基準の数平均分子量である。

装置：東ソー (株) HLC-802A

カラム：東ソー (株) G1000HXL×1本

G2000HXL×1本

5 G3000HXL×1本

キャリアー：テトラヒドロフラン

検出方法：示差屈折計

<<未反応ジイソシアネートモノマー濃度>>

前記GPC測定で得られる未反応ジイソシアネートモノマー相当の分子量 (例えばHDIであれば168) のピークの濃度をその面積%で表した。

<<粘度の測定>>

E型粘度計 (トキメック社製VISCONIC ED型) を用いて、25℃で測定した。

<<イソシアネート基濃度>>

15 トルエンに溶解したポリイソシアネートに過剰のジ-n-ブチルアミンを添加する。更にi s o-プロピルアルコールを添加後、プロモクレゾールグリーンを指示薬として、塩酸水溶液で滴定し、測定した。

<<平均イソシアネート基数>>

数平均分子量とイソシアネート基濃度から次式を用いて計算した。

20  $\text{数平均分子量} \times \text{イソシアネート基濃度} / (42 \times 100)$

<<[ウレタン基] / [水酸基+親水基]>>

サンプルを重クロロホルムに溶解し、日本電子社JNM-LA400で<sup>1</sup>H-NMRで測定し、ジイソシアネート対するウレタン基濃度を求め、算出した。

<<水酸基価>>

25 試薬に無水酢酸のピリジン溶液を添加する。この溶液を115℃、1Hr保持、冷却後、水を添加する。この溶液を110℃、10分保持し、冷却後、フェノールフタレインを指示薬として、エタノール性水酸化カリウムで滴定し、測定した。

<<平均水酸基数>>

数平均分子量と水酸基価から次式を用いて計算した。

数平均分子量×水酸基価／（56.1×1000）

#### <<酸価>>

- 試料をトルエン－エチルアルコール（重量比1：1）溶液に溶解し、フェノールフタレインを指示薬として、エタノール性水酸化カリウムで滴定して、測定した。

#### <<水性塗料適性>>

水性塗料適性は、ウレタンポリオールを水中に滴下し、分散状態を観察し、下記のとおり評価した。

分散したものを○、沈降したものを×

#### 10 <<耐衝撃性評価>>

撃心1.27cm、荷重500g、高さ50cmとしたデュポン式耐衝撃試験器を用いて塗膜温度25℃で評価した。塗膜にハガレ、ワレが認められた場合を×、ヒビが認められた場合を○、異常がなかった場合を◎とした。

#### <<ゲル分率>>

- 15 硬化塗膜を、アセトン中に20℃、24時間浸漬後、未溶解部分重量の浸漬前重量に対する値を計算し、80%未満の場合は×、80%以上90%未満の場合は○、90%以上の場合は◎で表した。

#### <<隠蔽性>>

- 20 電着塗装板に膜厚40μmになるように塗装し、140℃、30分で硬化後、塗膜外観を目視観察した。ラウンドが確認できない平滑な塗膜は○、微小なラウンドが確認できる塗膜は△、ラウンドが確認できる塗膜は×として表した。

#### <<製造例1>>

（ポリイソシアネートの製造）

- 25 攪拌機、温度計、環流冷却管、窒素吹き込み管を取り付けた4ツロフラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI 600部、6価ポリエーテルポリオール（旭電化の商品名「アデカポリエーテルポリオールSP-600」数平均分子量610）49部（イソシアネート基／水酸基の当量比15／1）を仕込み、攪拌下反応器内温度を160℃で9時間保持した。反応液温度を下げ、薄膜蒸留器で未反応ジイ

ソシアネートを除去した。得られたポリイソシアネートの数平均分子量は1940、イソシアネート基濃度は16.9質量%、粘度は6200 mPa・s/25℃、HDI濃度0.2質量%であった。平均イソシアネート基数は7.8であった。

## 5 <<製造例2>>

(ポリイソシアネートの製造)

表1に示すポリオール、反応温度、反応時間にした以外は製造例1と同様に行った。結果を表1に示す。

## <<製造例3>>

## 10 (ポリイソシアネートの製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツロフラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI 600部 3価アルコールであるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール「プラクセル303」（ダイセル化学の商品名 数平均分子量300）45部を仕込み、攪拌下反応器内温度を90℃  
 15 で1時間保持しウレタン化反応を行った。その後反応器内温度を60℃に保持し、イソシアヌレート化触媒テトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、収率が47%になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去した。得られたポリイソシアネートの25℃  
 20 における粘度は21000 mPa・s、イソシアネート基濃度は17.7質量%、HDI濃度は0.2質量%、数平均分子量は1560、平均イソシアネート基数は6.6であった。

## <<製造例4>>

(ポリイソシアネートの製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツ  
 25 ロフラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI 600部、攪拌下反応器内温度を60℃に保持し、イソシアヌレート化触媒テトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、収率が35%になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去した。得られたポリイソシアネートの25℃における粘度は2600 mPa・s、イソシアネート基濃度は2

2. 2質量%、HDI濃度は0.2質量%、数平均分子量は660、平均イソシアネート基数は3.5であった。

表 1 (ポリイソシアネートの製造)

例	仕込み		反応条件		ポリイソシアネート性状				
	HDI (部)	ポリオール (部)	温度 (℃)	時間 (H r)	平均イソシア ネート基数	イソシアネート 基濃度 (質量%)	粘度 (mPa・s/25℃)	数平均 分子量	未反応ジイソシアネート 濃度(質量%)
製造例 1	600	SP600*1 49	160	9	7.8	16.9	6200	1940	0.2
製造例 2	600	HP1030*2 147	160	3	10.1	11.2	86000	3770	0.2
製造例 3	600	ブラケセル 303*3 60	90 60	1 —	6.6	17.7	21000	1560	0.2
製造例 4	600	—	60	—	3.5	22.2	2600	660	0.2

\* 1 : 旭電化の商品名 (6 官能ポリエーテルポリオール)

\* 2 : 旭電化の商品名 (5 官能ポリエーテルポリオール)

\* 3 : ダイセル化学の商品名 (3 官能ポリエステルポリオール)



## &lt;&lt;製造例 5&gt;&gt;

## (水性ポリエステルポリオール製造)

ネオペンチルグリコール 348 部、トリメチロールプロパン 150 部、アジピン酸 128 部及び無水フタル酸 435 部を反応器に仕込み、220℃、5 時間保持した後、無水トリメリット酸 42 部を添加し、160℃、1 時間保持した。更に ε-カプロラク톤 88 部及びドデシルベンゼンスルホン酸 1 部を加え、150℃で 3 時間保持した。数平均分子量 4800、酸価 25 mg KOH/g、水酸基価 110 mg KOH/g のポリエステル樹脂を得た。

## &lt;&lt;実施例 1&gt;&gt;

## 10 (水性ウレタンポリオール製造)

製造例 1 と同様な装置を用いて、製造例 1 で得られたポリイソシアネート 500 部、メチルエチルケトン 162 部を仕込み、混合した後、トリエチルアミンで中和されたヒドロキシピバリン酸 60.5 部を添加し、70℃で 1 時間保持した。更に、1,3-ブタンジオール 465 部を添加し、70℃で 1 時間保持した。その後反応液の赤外スペクトル測定により、イソシアネート基の吸収が消失していたことを確認した。ここで使用した (ヒドロキシピバリン酸の水酸基 + 1,3-ブタンジオールの水酸基) / ポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比は 2.7 である。

この溶液からロータリーエバポレーターで 70℃、50 mmHg 条件でメチルエチルケトンを除去した。更にジメチルエタノールアミンで pH を 8.0 に調整した。

得られたウレタンポリオール濃度は 70 質量%であり、ウレタンポリオールそのものの平均水酸基数は 6.3、水酸基価は 137、[ウレタン基] / [水酸基 + 親水基 (ヒドロキシピバリン酸由来のカルボキシル基)] は 1.6、数平均分子量 2800 であった。

## &lt;&lt;実施例 2～4&gt;&gt;

## (水性ウレタンポリオール製造)

製造例 1 と同様な装置を用いて、表 2 に記載した以外は実施例 1 と同様に水性ウレタンポリオールを製造した。結果を表 2 に示す。

## &lt;&lt;比較例 1&gt;&gt;

(親水基を有しないウレタンポリオール製造)

製造例 1 と同様な装置を用いて、表 2 に記載した以外は実施例 1 と同様に水性ウレタンポリオールを製造した。結果を表 2 に示す。

## 5 &lt;&lt;比較例 2&gt;&gt;

(水性ウレタンポリオール製造)

製造例 1 と同様な装置を用いて、表 2 に記載した以外は実施例 1 と同様に水性ウレタンポリオールを製造した。結果を表 2 に示す。

表2 (ウレタンポリオール製造と水性塗料適性)

例	ポリイソシアネート (部)	ヒドロキシパリン 酸*1 (部)	1,3- ブタンジオール (部)	活性水 素比*2	ウレタンポリオールの性状				水性塗料 適性
					数平均 分子量	水酸基価 (mgKOH/g)	平均水 酸基数	[ウレタン] /[水酸基+ 親水基]*3	
実施例 1	製造例 1 500	60.5	465	2.7	2,800	137	6.3	1.6	○
実施例 2	製造例 2 500	60.5	172	2.6	4,950	90	8.1	1.0	○
実施例 3	製造例 3 500 部	60.5	489	2.7	2,470	140	6.2	1.0	○
実施例 4	製造例 4 500	60.5	640	2.8	1,025	172	3.1	1.0	○
比較例 1	製造例 4 500	—	715	3.0	970	201	3.5	1.0	×
比較例 2	製造例 4 500	143	530	2.5	1,080	134	2.6	1.0	○

\* 1 : ヒドロキシパリン酸とトリエチルアミンの同モル中和物

\* 2 : [ヒドロキシパリン酸の水酸基 + 1,3-ブタンジオールの水酸基] / [イソシアネート基] (当量比)

\* 3 : 親水基はヒドロキシパリン酸由来のカルボキシル基である。

# <<実施例 5>>

(水性ウレタンポリオールを用いた塗料組成物)

- 実施例 1 のウレタンポリオール 29 部 (樹脂分 20 部)、製造例 4 のポリエステル樹脂 70 部、メラミン系硬化剤サイメル 327 (三井サイアナミドの商品名) 33 部、更にイオン交換水 480 部を添加し、ジメチルエタノールアミンを添加し、pH 8、固形分 20 質量%の水性塗料を調製した。この塗料を鋼板、電着板及びポリプロピレン板にアプリーター塗装をした。室温で 30 分セッティング後、140℃のオーブン内で 30 分間焼き付けた。塗膜の形成された鋼板を用いて耐衝撃性評価を行った結果◎であり、電着板塗膜の形成された電着板で評価した隠蔽性は○であった。ポリプロピレン板上に焼き付けられた塗膜のゲル分率を測定した結果○であった。

# <<実施例 6～8>>

表 3 に示す条件以外は実施例 5 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

# <<比較例 3～5>>

- 表 3 に示す条件以外は実施例 6 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

本発明の水性ウレタンポリオールはかとう性、隠蔽性、硬化性、耐候性を有する良好な水性塗料組成物を提供することができる。

表 3 (水性塗料組成物評価)

例	ポリアール (部)*1	硬化剤 (部)*1	ウレタンポリアール (部)*1	ゲル分率%	耐衝撃性	隠蔽性
実施例 5	製造例 5 70	サイメル 327 30	実施例 1 20	○	◎	○
実施例 6	製造例 5 70	サイメル 327 30	実施例 2 20	○	◎	○
実施例 7	製造例 5 70	サイメル 327 30	実施例 3 20	○	◎	○
実施例 8	製造例 5 70	サイメル 327 30	実施例 4 20	○	○	○
比較例 3	製造例 5 70	サイメル 327 30	—	○	×	△
比較例 4	製造例 5 70	サイメル 327 30	比較例 2 20	△	×	×
比較例 5	製造例 5 70	サイメル 327 30	PUD*2 20	○	◎	×

\* 1 : 配合部数はすべて、溶剤を含まない、樹脂としての値。

\* 2 : アビシア社のポリウレタンディスペーション NeoRez R-960

## 請 求 の 範 囲

WHAT IS CLAIMED IS:

1. 水酸基、ウレタン基、及び親水基を一分子内に有し、  
 5 平均水酸基数が3～20であり；  
 水酸基価が10～200 (mg KOH/g) であり；  
 [ウレタン基] / [水酸基+親水基] の当量比が1～2であり；及び  
 数平均分子量が1,000～20,000である、  
 水性ウレタンポリオール。
- 10 2. 平均水酸基数が6～20である、請求項1記載の水性ウレタンポリオール。
3. (a) 少なくとも脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネートから誘導され、  
 平均イソシアネート基数が3～20であり；  
 イソシアネート基濃度が3～25質量%であり；  
 ジイソシアネートモノマー濃度が3質量%以下であり；及び  
 15 数平均分子量が600～19,000である、  
 ポリイソシアネート、  
 (b) ポリオール、及び  
 (c) 活性水素基と親水基を一分子内に有する化合物を、  
 [(b)の水酸基+ (c)の活性水素基] / [(a)のイソシアネート基] > 1  
 20 の当量比で反応させることを含む、請求項1の水性ウレタンポリオールの製造方法。
4. ポリイソシアネートの数平均分子量が900～19,000である、請求  
 項3記載の製造方法。
5. ポリイソシアネートの平均イソシアネート基数が6～20である、請求項  
 25 3記載の製造方法。
6. ポリイソシアネートが脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネートとポリオ  
 ールとから誘導される、請求項3～5のいずれか一項記載の製造方法。
7. 請求項1又は2記載の水性ウレタンポリオールを含む水性塗料組成物。
8. 自動車水性中塗り用である、請求項7記載の水性塗料組成物。

9. 請求項 1 又は 2 記載の水性ウレタンポリオールを自動車水性中塗り塗料に用いる方法。

## 要 約 書

## ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

水酸基、ウレタン基、及び親水基を一分子内に有し、

5 平均水酸基数が 3 ～ 20 であり；

水酸基価が 10 ～ 200 (mg KOH/g) であり；

[ウレタン基] / [水酸基 + 親水基] の当量比が 2 ～ 1 であり；及び  
数平均分子量が 1,000 ～ 20,000 である、

水性ポリウレタンポリオール。